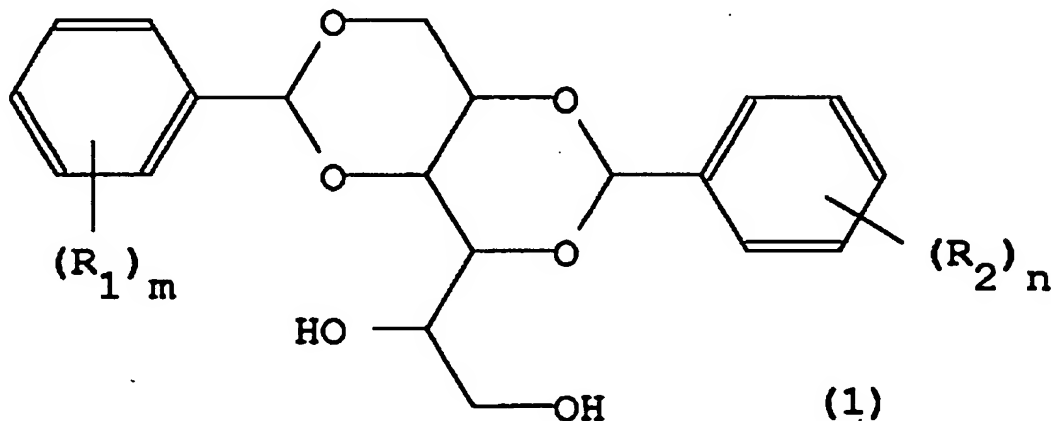


L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1998-028040 [03] WPINDEX
 DNC C1998-009588
 TI Di benzylidene sorbitol(s) for use in polyolefin resin compositions - are stabilised by adding alkali metal salts of amino acids.
 DC A17 A60 E13
 PA (SHIV) NEW JAPAN CHEM CO LTD
 CYC 1
 PI JP 09286787 A 19971104 (199803)* 9 C07D493-04 <--
 ADT JP 09286787 A JP 1996-120895 19960417
 PRAI JP 1996-120895 19960417
 IC ICM C07D493-04
 ICS C08K005-15; C08K005-16; C08L023-00
 ICA C07B063-04



AB JP 09286787 A UPAB: 19980507
 Dibenzylidene sorbitols of formula (1) which are stabilised by adding 0.01-50 weight% of alkali metal salts of amino acids are new, where R1, R2 = 1-4C alkyl, alkoxy or halogen; and m, n = 0-3.

Also claimed is a polyolefin composition comprising 100 parts weight (pts. weight) polyolefin and 0.05-3 pts. weight of (1).

Preferably the amino acid includes compound(s) of formulae (HOOC)p-R3-(NH2)q (2) or HOOC-C(R4)(R5)-NH (3), where R3 = 1-25C aliphatic amino acid residue or aromatic amino acid residue; R4, R5 = H, 1-8C alkyl, alkenyl, phenylalkyl or heterocyclic group containing C, N or S; p, q = 1-5, and p + q is 2-6.

USE - (1) is used for additives for polyolefins.

ADVANTAGE - Polyolefin article containing (1) has little odour and good transparency.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; GI; DCN

MC CPI: A04-G01B; A08-M10; E06-A02E; E10-B01A1; E10-B01C; E10-B02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286787

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 493/04	1 0 6		C 0 7 D 493/04	1 0 6 B
C 0 8 K 5/15	K E T		C 0 8 K 5/15	K E T
5/16	K E U		5/16	K E U
C 0 8 L 23/00			C 0 8 L 23/00	
// C 0 7 B 63/04		7419-4H	C 0 7 B 63/04	
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-120895

(22) 出願日 平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72) 発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 石川 雅英

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 水谷 利洋

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化されたジベンジリデンソルビトール類及びそれを含むポリオレフィン系樹脂組成物

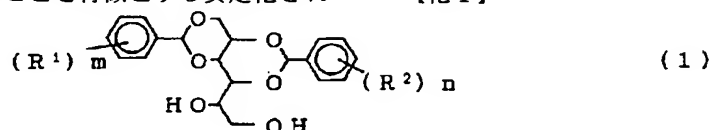
(57) 【要約】

【目的】 ジベンジリデンソルビトール類の安定性を改良し、更に透明性に優れかつ成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に抑制された新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物を提案する。

【構成】 ジベンジリデンソルビトール類に対し、アミノ酸化合物（好ましくは、 α -アミノ酸化合物）のアルカリ金属塩 0.01～50重量%を添加する。更に、ポリオレフィン樹脂に対し、当該安定化されたジベンジリデンソルビトール類を配合する。

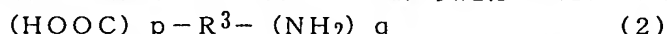
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノ酸化合物のアルカリ金属塩0.01～50重量%を添加することを特徴とする安定化され



【式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。
m、nは夫々0～3の整数を表す。】

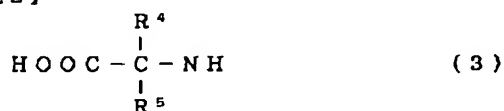
【請求項2】 アミノ酸化合物が、一般式(2)で表さ



【式中、 R^3 は炭素数1～25の直鎖状或いは分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。p、qは夫々1～5の整数を示す。但し、 $6 \geq p+q \geq 2$ である。】

【請求項3】 アミノ酸化合物が、一般式(3)で表される α -アミノ酸化合物よりなる群より選ばれる1種若しくは2種以上の化合物である請求項2に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類。

【化2】



【式中、 R^4 、 R^5 は同一又は異なって水素原子、炭素数1～8の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基、フェニルアルキル基、C、N、S原子からなる複素環を含む置換基を表す。但し、 R^4 、 R^5 中には更に1個又は2個以上のカルボキシル基及び／又はアミノ基を含まれていてもよい。】

【請求項4】 アルカリ金属が、ナトリウム及び／又はカリウムである請求項1に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類。

【請求項5】 ポリオレフィン系樹脂並びに請求項1～4のいずれかの請求項に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類を含有してなることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項6】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、請求項1～4のいずれかの請求項に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類0.05～3重量部を含有してなることを特徴とする請求項5に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定化されたジベンジリデンソルビトール類（以下「DBS類」と略称する。）及び当該DBS類を含有する透明性に優れかつ熱

た一般式(1)で表されるジベンジリデンソルビトール類。

【化1】

(1)

れるアミノ酸化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物であり、かつ式中のカルボキシル基の少なくとも1つがアルカリ金属塩である請求項1に記載の安定化されたジベンジリデンソルビトール類。

(2)

成形加工時の臭気の発生の抑制されたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特定の構造を有するアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を配合することにより、DBS類の熱安定性を改善し、DBS類を核剤として配合した組成物の熱成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に改善された透明性に優れるポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】DBS類は、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレン、ポリプロピレン又はそれらを主成分とするコポリマーの核剤として有用な化合物である。特に透明性を向上させる効果に優れ、透明性が要求される各種容器等の成形分野の樹脂添加剤として広く用いられている。

【0003】しかし、DBS類はその安定性に問題があり、熱成形加工時にベンズアルデヒド類が遊離し、加工時に臭気が発生するだけでなく、最終成形品中にもアルデヒド臭が残存し、食品容器等の分野における需要の伸びを大きく阻害している。

【0004】これまでにも上記問題点の改善のために様々な提案がなされている。例えば、ヒドロキシルアミン或いはフェニルヒドラジン類による処理（特開昭60-32791号、特開昭60-42385号）、非芳香族有機アミンの添加（特開昭62-4289号）、脂肪族金属塩及び乳酸金属塩等による表面処理（特開昭62-50355号）、脂肪族アミンの配合（特開平2-196841号）、ソルビン酸及び／又はソルビン酸カリウムの添加（特開平5-202055号）等の方法が知られているが、いずれの方法も臭気改善効果が不十分であり、更には非芳香族有機アミン等の場合には安全性に問題があり、食品包装容器等の分野において用途が限定される等の欠点を有し、未だ上記問題点の解決には至っていないのが現状である。

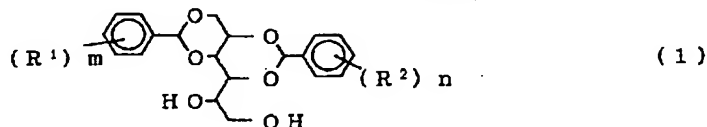
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のDBS類の安定性の問題点を解消し、更に透明性に優れかつ成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に抑制され

た新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

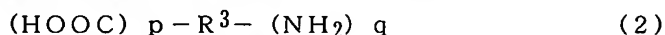
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、DBS類に対し、所定量のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することにより所期の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。



【式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なって炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。
 m 、 n は夫々0～3の整数を表す。】

【0009】アミノ酸化合物とは、分子内にカルボキシル基とアミノ基を同時に有する化合物を広く総称するものであり、タンパク質を構成する α -アミノ酸（アミノ基とカルボキシル基が同一炭素原子に結合しているも



【式中、 R^3 は炭素数1～25の直鎖状或いは分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。 p 、 q は夫々1～5の整数を示す。但し、 $6 \leq p+q \leq 2$ である。】

【0012】脂肪族アミノ酸として、より具体的にはグリシン、アラニン、 β -アラニン、フェニルアラニン、 α -アミノアクリル酸、 α -アミノ酪酸、 β -アミノ酪酸、 γ -アミノ酪酸、アロイソロイシン、 γ -アミノ- α -メチレン酪酸、 α -アミノイソ酪酸、 β -アミノイソ酪酸、ノルバリン、 δ -アミノ- n -吉草酸、 β -アミノクロトン酸、イソロイシン、バリン、2-アミノ-4-ペンテノイック酸、ノルロイシン、6-アミノカプロン酸、ロイシン、7-アミノヘプタン酸、 α -アミノ- n -カプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、サルコシン、プロリン、アミノマロン酸、2-アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-（カルボキシメチル）シスチン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、 δ -ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチオニン、4-ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、 β -（3, 4-ジヒドロキシフェニル）-アラニン、チロ

【0007】即ち、本発明に係る安定化されたDBS類は、一般式（1）で表されるDBS類に対し、アミノ酸化合物のアルカリ金属塩0.01～50重量%を添加してなることを特徴とし、更に本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、上記アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することにより安定化されたDBS類を配合してなることを特徴とする。

【0008】

【化3】

の）を筆頭に一般に極めて安全性に優れていることが知られているものであり、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせ適用される。

【0010】アミノ酸化合物としては、一般式（2）で表される脂肪族アミノ酸、脂環式アミノ酸及び芳香族アミノ酸が推奨される。

【0011】

（2）

シン等のD体、L体、DL体が例示される。

【0013】脂環族アミノ酸として、より具体的には1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-アミノシクロヘキサンカルボン酸、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、 p -アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3, 5-ジアミノシクロヘキサンカルボン酸、1-アミノ-1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等が例示される。

【0014】芳香族アミノ酸として、より具体的には α -アミノフェニル酢酸、 α -アミノ- β -フェニルプロピオン酸、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、 α -アミノ桂皮酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、アントラニル酸、 m -アミノ安息香酸、 p -アミノ安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4, 5-ジメトキシ安息香酸、 o -アミノフェニル酢酸、 m -アミノフェニル酢酸、 p -アミノフェニル酢酸、4-（4-アミノフェニル）酪酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、 o -アミノ桂皮酸、 m -アミノ桂皮酸、 p -アミノ桂皮酸、 p -アミノ

馬尿酸、2-アミノ-1-ナフトエ酸、3-アミノ-1-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、5-アミノ-1-ナフトエ酸、6-アミノ-1-ナフトエ酸、7-アミノ-1-ナフトエ酸、8-アミノ-1-ナフトエ酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、8-アミノ-2-ナフトエ酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン等が例示される。

【0015】上記アミノ酸の中でも好ましい化合物としては、グリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、サルコシン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-（カルボキシメチル）システイン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチニオン、4-ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β-（3, 4-ジヒドロキシフェニル）-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が挙げられる。

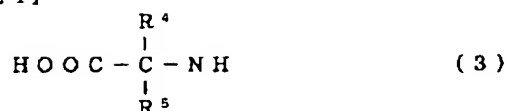
【0016】上記アミノ酸の中でもグリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-（カルボキシメチル）システイン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチニオン、システイン、システイン酸、β-（3, 4-ジヒドロキシフェニル）-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が推奨され、特にグリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、グルタミン酸、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、メチニオン夫々のD体、L体、DL体が好ましい。

【0017】更に好ましいアミノ酸化合物としては、一般式（3）で表されるα-アミノ酸化合物が挙げられ

る。

【0018】

【化4】



【式中、R⁴、R⁵は同一又は異なって水素原子、炭素数1～8の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基、フェニルアルキル基、C、N、S原子からなる複素環を含む置換基を表す。但し、R⁴、R⁵中には更に1個又は2個以上のカルボキシル基及び／又はアミノ基を含まれていてもよい。】

【0019】α-アミノ酸化合物としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、サルコシン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-（カルボキシメチル）システイン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチニオン、4-ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β-（3, 4-ジヒドロキシフェニル）-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が例示される。

【0020】α-アミノ酸の中でも、更に安全性の面から、食品添加物として広く用いられているL-アラニン、L-フェニルアラニン、L-アルギニン、L-アスパラギン酸、L-システイン、L-シスチン、L-グルタミン酸、グリシン、L-ヒスチジン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リシン、DL-メチオニン、L-メチオニン、L-プロリン、L-セリン、L-トレオニン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン等が推奨され、特にL-アラニン、L-フェニルアラニン、L-アルギニン、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、グリシン、L-ヒスチジン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リシン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン等が最も推奨される。

【0021】本発明に係るアルカリ金属とは、周期表第I族に属する6元素を指し、中でもナトリウム、カリウムが最も好ましい。

【0022】一般式（1）で表されるDBS類としては、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3:2, 4-ジ（p-メチルベンジリデン）ソルビトール、1, 3:2, 4-ジ（p-エチルベンジリデン）ソルビトール、1, 3:2, 4-ジ（p-クロルベンジリデン）ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス

(2, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス (3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール等の同種のベンジリデン基を有する化合物、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-(2, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-(2, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-(3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-(3, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチル-ベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチル-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチル-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロル-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール等の異種のベンジリデン基を有する化合物等が例示され、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせ適用される。

【0023】本発明に係るアミノ酸化合物のアルカリ金属塩の添加量は、安定化されたDBS類中0.01~50重量%、好ましくは0.1~20重量%、更に好ましくは0.5~10重量%の範囲であることが望ましい。0.01重量%未満の場合には、所定の効果が得られにくく、50重量%以上添加した場合には安定化の効果はあるものの、樹脂添加剤として使用した場合に成形物における添加剤のブリードや透明性の低下等を起こし、いずれの場合も好ましくない。

【0024】本発明に係るアミノ酸化合物のアルカリ金属塩の添加方法としては、特に限定されるものではないが、ソルビトールとベンズアルデヒド類よりDBS類を製造する過程で添加する方法、DBS類に種々のミキサーを用いて粉末混合する方法、メタノール、エタノール等のアルコール類や水等を溶媒としたDBS類のスラリー中にそのまま或いはそれらを溶媒に溶かした溶液を添加して混合し、その後溶媒を留去する方法等が挙げられる。

【0025】かくして得られたアミノ酸アルカリ金属塩を含むDBS類は、加熱時のアルデヒド類の発生量や不均化による純度低下が極めて少なく、従って核剤等の樹脂添加剤として用いた場合に熱履歴による臭気の発生、性能低下の極めて少ない、新規有用な安定化されたDBS類である。

【0026】本発明に係る安定化されたDBS類のポリオレフィン系樹脂に対する配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、適宜選択することができるが、通常、樹脂100重量部に当たり0.05~3重量部程度、好ましくは0.07~1重量部程度配合される。これらの範囲内で配合することにより充分に本発明の効果をを得ることができる。

【0027】DBS類の添加方法としては、一段添加法が好ましいが、例えば、2~15%程度の高濃度マスターバッチの形態による二段法を採用しても何ら差し支えない。

【0028】本発明に係るポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量50重量%以上のエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン50重量%以上のプロピレンコポリマー、ブテンホモポリマー、ブテン含量50重量%以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー、メチルペンテン含量50重量%以上のメチルペンテンコポリマー、ポリブタジエン等が例示される。

【0029】上記コポリマーはランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。これらの樹脂の立体規則性は、アイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

【0030】上記コポリマーを構成し得るコポリマーとして、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン等の α -オレフィン、1, 4-エンドメチレンシクロヘキセン等のビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等が例示できる。

【0031】かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナツタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等)とを組み合わせる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

【0032】本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1976)は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、0.01~200g/10分、好ましくは0.05~100g/10分である。

【発明の実施の形態】

【0033】本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0034】かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1990年10月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤（金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等）、界面活性剤、滑剤（パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪酸、炭素数8～22の高級脂肪酸金属（Al、Ca、Mg、Zn）塩、炭素数8～22の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪酸アמיד、シリコン油、ロジン誘導体等）、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤（ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等）、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。

【0035】かくして得られる本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、熱成形加工時の臭気の発生並びに最終成形品中の臭気が抑制され、かつ透明性等の性能の優れた新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物である。

【0036】又、本発明に係る樹脂組成物を成形するに際しては、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、フィルム成形等の従来公知の成形方法のいずれをも採用できる。

【0037】本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、従来、DBS類を核剤として配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物が用いられてきたと同様の分野において適用され、より具体的には、熱や放射線等により滅菌されるディスポーザブル注射器、輸液・輸血セット、

採血器具等の医療用器具類；放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物；衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類；食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器；電子レンジ用容器；ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、医薬品用、シャンプー用等の缶、ビン等の容器；味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ；水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器；冷蔵庫用ケース等の雑貨；文具；電気・機械部品；自動車用部品等の素材として好適である。

【0038】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【0039】実施例1～34

1, 3:2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール（以下「Me-DBS」と略記する。）5gをメタノール30g中で攪拌して分散させながら、第1表に記載のアミノ酸アルカリ金属塩を脱イオン水20mlに所定量溶解した溶液を添加した。得られた分散溶液を加熱し、還流条件下、1時間攪拌したものを乾燥して、試料を得た。

【0040】得られた試料を用いて、以下の方法により耐熱性試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0041】耐熱性試験

試料6～8mgを直径6mmφのアルミニウム製シーラーセル（島津製作所製DSC用シーラーセル；P/N201-53090）中に密封し、オープン中で260℃、5分間加熱する。冷却後、シーラーセルを開封し、約2mlのジメチルホルムアミドに溶解した溶液のベンズアルデヒド類の発生量、及びDBS類の熱不均化率を測定した。測定は高速液体クロマトグラフィーにより行った。ベンズアルデヒド類の発生量が少ないほど、加熱による分解が少なく、DBS類の熱不均化率が小さいほど、加熱による純度低下が少ないことを示す。

【0042】比較例1

アミノ酸アルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例1と同様の操作により得られた試料の耐熱性試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0043】

【表1】

第 1 表

実施例	アミノ酸アルカリ金属塩			アルデヒドの発生量 (ppm)	熱不均化率 (%)
	アミノ酸	アルカリ金属	添加量 (重量%)		
1	L-アラニン	ナトリウム	5	痕跡量	0
2	β-アラニン	ナトリウム	5	300	0
3	L-フェニルアラニン	ナトリウム	5	1000	0
4	L-アルギニン	ナトリウム	5	1000	0
5	L-アスパラギン酸	モノナトリウム	5	500	0
6	L-グルタミン酸	モノナトリウム	5	500	0
7	L-グルタミン酸	ジナトリウム	5	100	0
8	L-グルタミン酸	トリナトリウム	5	100	0
9	L-グルタミン酸	シカリウム	5	100	0
10	グリシン	ナトリウム	5	痕跡量	0
11	グリシン	ナトリウム	2	痕跡量	0
12	グリシン	ナトリウム	0.5	100	0
13	グリシン	カリウム	5	痕跡量	0
14	L-ヒスチジン	ナトリウム	5	痕跡量	0
15	L-ヒスチジン	ナトリウム	2	痕跡量	0
16	L-ヒスチジン	ナトリウム	0.5	100	0
17	L-イソロイシン	ナトリウム	5	1000	0
18	L-ロイシン	ナトリウム	5	1000	0
19	L-リシン	ナトリウム	5	1000	0
20	DL-メチオニン	ナトリウム	5	1000	0
21	L-メチオニン	ナトリウム	5	1000	0
22	L-プロリン	ナトリウム	5	3000	0
23	L-セリン	ナトリウム	5	3000	0
24	L-トレオニン	ナトリウム	5	3000	0
25	L-トリプトファン	ナトリウム	5	痕跡量	0
27	L-バリン	ナトリウム	5	300	0
28	S-(カルボキシメチル)システイン	モノナトリウム	5	300	0
29	グルタミン	ナトリウム	5	300	0
30	クレアチン	ナトリウム	5	痕跡量	0
31	6-アミノカプロン酸	ナトリウム	10	3000	0
32	11-アミノウンデカン酸	ナトリウム	20	3000	5
33	o-アミノ安息香酸	ナトリウム	10	3000	5
34	4-アミノシクロヘキサンカルボン酸	ナトリウム	10	2000	0
比較例 1	—	—	—	8000	40

【0044】実施例35

DBS類として、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール（以下「DBS」と略記する。）5gを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、グリシンのナトリウム塩0.25gを使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、ベンズアルデヒドの発生量は、DBSに対して痕跡量であり、熱不均化率は0%であった。

【0045】比較例2

グリシンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例35と同様の操作を行った結果、ベンズアルデヒドの発生量は、DBSに対して9000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

【0046】実施例36

DBS類として、1, 3:2, 4-ジ(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール（以下「3, 4-DMBS」と略記する。）5gを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、ヒスチジンのナトリウム塩0.25gを使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、3, 4-ジメチルベンズアルデヒドの発生量は、3, 4-DMBSに対して痕跡量であり、熱不均化率は0%であった。

【0047】比較例3

ヒスチジンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例36と同様の操作を行った結果、3, 4-ジメチルベンズアルデヒドの発生量は3, 4-DMBSに対して70

00ppmであり、熱不均化率は30%であった。

【0048】実施例37

DBS類として、1, 3:2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール（以下「Et-DBS」と略記する。）5gを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、トリプトファンのナトリウム塩0.25gを使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、p-エチルベンズアルデヒドの発生量は、Et-DBSに対して痕跡量であり、熱不均化率は0%であった。

【0049】比較例4

トリプトファンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施例37と同様の操作を行った結果、p-エチルベンズアルデヒドの発生量はEt-DBSに対して8000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

【0050】実施例38

DBS類として、ベンズアルデヒドと2, 4-ジメチルベンズアルデヒドの混合物とソルビトールとの反応生成物（以下「反応生成物A」と略記する。）5gを使用し、アミノ酸アルカリ金属塩として、L-アラニンのナトリウム塩0.25gを使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、ベンズアルデヒド類の発生量は、反応生成物Aに対して痕跡量であり、熱不均化率は0%であった。

【0051】比較例5

L-アラニンのナトリウム塩を添加しない以外は、実施

例38と同様な操作を行った結果、2,4-ジメチルベンズアルデヒドとベンズアルデヒドの合計の発生量は反応生成物Aに対して8000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

【0052】実施例39～49

エチレン含有量3.0重量%のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂（以下「r-PP」と略記する。）100重量部に対して第2表に記載のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加して安定化されたMe-DBS 0.2重量部、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（商品名、イルガノックス1010、チバ・ガイギー社製）0.05重量部及びステアリン酸カルシウム0.05重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、240℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度240℃、金型温度40℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。成形時の臭気の有無を第2表に示す。

【0053】次に、得られた試験片を用いて、以下の方法により結晶化温度（*T_c*）、ヘイズ値を測定した。得られた結果を第2表に示す。

【0054】結晶化温度（*T_c*）の測定方法

示差走査熱量計（商品名「DSC7」、PERKIN-ELMER社製）を用いて、JISK7121に準じて測定した。*T_c*が高い程、結晶化速度が速く、成形サイクルの短縮が可能である。

【0055】ヘイズ値の測定方法

東洋精機製作所製のヘイズメータを用いて、JISK6714、JISK6717に準じて測定した。得られた数値が小さい程、透明性に優れている。

【0056】次に、得られた試験片の臭気評価を以下の乾式法、湿式法にて評価した。得られた結果を第2表に示す。

【0057】乾式法による臭気評価

試験片20gを225mlのガラス瓶中に密封、110℃の恒温槽に2時間放置した後、その臭気の有無を判定した。

【0058】湿式法による臭気評価

試験片20gと脱イオン水140gを225mlのガラス瓶中に密封し、80℃の恒温槽中に2時間放置し、冷却後その臭気の有無を判定した。

【0059】比較例6

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例39と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0060】実施例50

DBS類としてDBSを用いた以外は、実施例44と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0061】比較例7

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例50と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0062】実施例51

DBS類としてEt-DBSを用いた以外は、実施例39と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0063】比較例8

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例51と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0064】実施例52

DBS類として3,4-DMBSを用いた以外は、実施例46と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0065】比較例9

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例52と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0066】実施例53

DBS類として反応生成物Aを用いた以外は、実施例39と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0067】比較例10

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例53と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0068】比較例11

DBS類を配合しない以外は実施例39と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0069】実施例54

樹脂としてアイソタクチックホモポリプロピレン樹脂（MFR=25g/10分、以下「h-PP」と略記する。）を用いた以外は実施例39と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0070】比較例12

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例54と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0071】比較例13

DBS類を配合しない以外は実施例54と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0072】実施例55

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（密度=0.926g/cm³、MFR=20g/10分、以下「LLDPE」と略記する。）100重量部に対して第2表に記載のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加して安定化されたMe-DBS 0.2重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、200℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレ

トを樹脂温度200℃、金型温度30℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。成形時の臭気の有無を第2表に示す。

【0073】次に、得られた試験片を用いて、結晶化温度(Tc)、ヘイズ値を測定し、臭気評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0074】比較例14

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例55と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0075】比較例15

DBS類を配合しない以外は実施例55と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0076】実施例56

樹脂として高密度ポリエチレン樹脂(密度=0.967g/cm³、MFR=6.7g/10分、以下「HDPE」と略記する。)を用いた以外は実施例55と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0077】比較例16

アミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加しない以外は、実施例56と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0078】比較例17

DBS類を配合しない以外は実施例56と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0079】

【表2】

第2表									
	樹脂	DBS類	添加剤		結晶化温度 (℃)	ヘイズ値 (%)	臭気評価結果		
			アミノ酸アルカリ金属塩 化合物の種類	添加量 (重量%)			成形時	成形後	
実施例39	r-PP	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	128	10	○	○	○
40	r-PP	Me-DBS	β-アラニンナトリウム塩	5	128	11	△	○	○
41	r-PP	Me-DBS	L-グルタミン酸ナトリウム・カルシウム塩	5	127	10	○	○	○
42	r-PP	Me-DBS	L-グルタミン酸ナトリウム塩	5	128	10	△	○	△
43	r-PP	Me-DBS	L-グルタミン酸ナトリウム塩	5	127	12	○	○	○
44	r-PP	Me-DBS	グリシンナトリウム塩	5	127	11	○	○	○
45	r-PP	Me-DBS	グリシンナトリウム塩	2	128	10	○	○	○
46	r-PP	Me-DBS	L-ヒスチジンナトリウム塩	5	127	12	○	○	○
47	r-PP	Me-DBS	L-ヒスチジンナトリウム塩	0.5	128	10	△	○	○
48	r-PP	Me-DBS	L-トリプトファンナトリウム塩	5	128	11	○	○	○
49	r-PP	Me-DBS	グルタミンナトリウム塩	5	127	10	○	○	○
50	r-PP	DBS	グリシンナトリウム塩	5	118	21	○	○	○
51	r-PP	Et-DBS	L-アセチルナトリウム塩	5	120	19	○	○	○
52	r-PP	3,4-DMBS	L-ヒスチジンナトリウム塩	5	127	12	○	○	○
53	r-PP	反応生成物A	L-アセチルナトリウム塩	5	120	15	○	○	○
54	h-PP	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	133	20	○	○	○
55	LLDPE	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	112	30	○	○	○
56	HDPE	Me-DBS	L-アラニンナトリウム塩	5	117	-	○	○	○
比較例6	r-PP	Me-DBS	-	-	128	10	×	×	×
7	r-PP	DBS	-	-	119	20	×	△	△
8	r-PP	Et-DBS	-	-	127	17	×	△	×
9	r-PP	3,4-DMBS	-	-	128	10	△	△	△
10	r-PP	反応生成物A	-	-	127	15	×	△	△
11	r-PP	-	-	-	105	70	○	○	○
12	h-PP	Me-DBS	-	-	133	20	×	×	×
13	h-PP	-	-	-	114	75	○	○	○
14	LLDPE	Me-DBS	-	-	112	29	×	×	×
15	LLDPE	-	-	-	104	54	○	○	○
16	HDPE	Me-DBS	-	-	119	-	×	×	×
17	HDPE	-	-	-	112	-	○	○	○

注) 臭気評価結果: ○ 臭気なし、△ 僅かに臭気あり、× 明らかに臭気あり

【0080】

【発明の効果】本発明に係るアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することにより、DBS類の熱安定性が著しく向上し、加熱時のアルデヒド類の発生や不均化による純度低下が極めて少なくなり、核剤等の樹脂添加剤として用いた場合における熱成形加工時の臭気の発生並び

に最終成形品中の臭気が抑制され、かつ透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。更に本発明の安定化されたDBS類を用いることにより、昇華等も抑制され、成形時のロールや金型等の汚れも著しく改善されるという付随効果も期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 吉村 雅史
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化学株式会社内

(72)発明者 藤谷 貫剛
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化学株式会社内